

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 3月26日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-084981  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2003-084981]

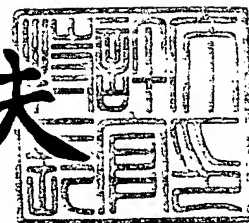
出願人 東京応化工業株式会社  
Applicant(s):

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

2004年 3月18日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3022256



【書類名】 特許願

【整理番号】 PT0A-15038

【提出日】 平成15年 3月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/038 601  
G03F 7/004  
G03F 7/033

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 岩下 淳

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 立川 俊和

【特許出願人】

【識別番号】 000220239

【氏名又は名称】 東京応化工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100089118

【弁理士】

【氏名又は名称】 酒井 宏明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 036711

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0217847

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ネガ型レジスト材料およびレジストパターン形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 高分子化合物と酸発生剤とを少なくとも含有してなるネガ型レジスト材料であって、

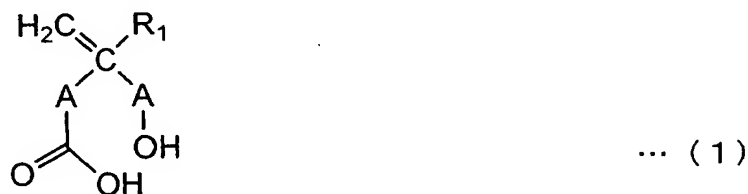
前記高分子化合物が重合を担う主鎖部分と該主鎖部分に側鎖成分として結合しているヒドロキシ酸部分とを有する重合性単位を有してなり、前記ヒドロキシ酸部分は、前記主鎖部分に対して、その炭素骨格のうちの 1 つの炭素のみを介して結合されるとともに、前記ヒドロキシ酸部分と主鎖部分との間には、該ヒドロキシ酸部分と主鎖部分との結合部位にアルカリ物質の接近を許す大きさの空間が存在していないことを特徴とするネガ型レジスト材料。

【請求項 2】 前記ヒドロキシ酸部分と前記主鎖部分とが、直接結合しており、それによって前記アルカリ物質の接近を許す大きさの空間が存在していないことを特徴とする請求項 1 に記載のネガ型レジスト材料。

【請求項 3】 前記ヒドロキシ酸部分と前記主鎖部分とが、環式部分を介して結合され、この環式部分の存在によって前記アルカリ物質の接近を許す大きさの空間が存在していないことを特徴とする請求項 1 に記載のネガ型レジスト材料。

【請求項 4】 前記重合性単位が、下記一般式 (1)

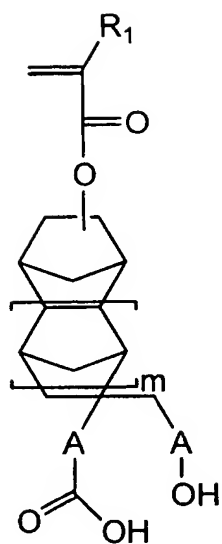
【化 1】



(一般式 (1) 中、 $\text{R}_1$  は、水素原子または炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基であり、 $\text{A}$  は窒素原子、硫黄原子、または炭素原子数 1 ~ 21 のアルキル基である。) で表される単位であることを特徴とする請求項 2 に記載のネガ型レジスト材料。

【請求項 5】 前記重合性単位が、下記一般式 (2)

## 【化 2】

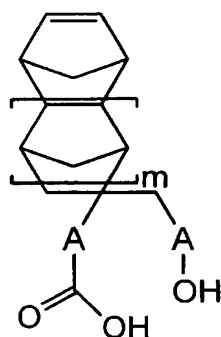


… (2)

(一般式 (3) 中、R<sub>1</sub>は、水素原子または炭素原子数 1～5 のアルキル基であり、A は窒素原子、硫黄原子、または炭素原子数 1～21 のアルキル基である。また、m は、0～3 の整数である。) で表される単位であることを特徴とする請求項 3 に記載のネガ型レジスト材料。

【請求項 6】 前記重合性単位が、下記一般式 (3)

## 【化 3】

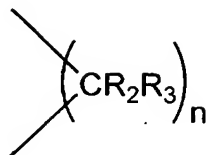


… (3)

(一般式 (3) 中、A は窒素原子、硫黄原子、または炭素原子数 1～21 のアルキル基である。また、m は、0～3 の整数である。) で表される単位であることを特徴とする請求項 3 に記載のネガ型レジスト材料。

【請求項 7】 前記重合性単位を表す一般式中の A が、下記一般式 (4)

## 【化 4】



… (4)

(一般式 (4) 中、 $\text{R}_2$  および  $\text{R}_3$  は、それぞれ炭素原子数 1 ～ 3 のアルキル基、であり、 $n$  は、1 ～ 3 の整数である。) で表されるアルキル基であることを特徴とする請求項 4 ～ 6 のいずれか 1 項に記載のネガ型レジスト材料。

【請求項 8】 前記  $\text{R}_2$  および / または  $\text{R}_3$  で表されるアルキル基がフルオロアルキル基であることを特徴とする請求項 7 に記載のレジスト材料。

【請求項 9】 前記重合性単位を表す一般式中  $\text{A}$  が、炭素原子数 1 ～ 5 のアルキル基であることを特徴とする請求項 4 ～ 6 のいずれか 1 項に記載のネガ型レジスト材料。

【請求項 10】 少なくとも基板上に請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載のネガ型レジスト材料を用いてホトレジスト層を形成し、このホトレジスト層に露光および現像処理を施して、所定のホトレジストパターンを形成するホトレジストパターン形成工程を含むことを特徴とするレジストパターン形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、高分子化合物と酸発生剤とを含有することを特徴とするネガ型レジスト材料に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

これまで、酸発生剤とノボラック樹脂やポリヒドロキシスチレンなどのアルカリ可溶性樹脂とメラミン樹脂や尿素樹脂などの架橋剤とを基本成分として含む化学増幅型のネガ型レジストは知られている (例えば、特許文献 1)。このようなネガ型レジストは、放射線の照射により生じた酸の作用により、アルカリ可溶性樹脂が架橋反応を起こし、露光部分をアルカリ不溶性に変化させ、未露光部分を

アルカリで溶解して、ネガ型のパターンを形成させるものである。

### 【0003】

このような酸発生剤とアルカリ可溶性樹脂とアミノ樹脂との組合せからなる化学増幅型のネガ型レジストは、i 線や KrF エキシマレーザー光 (248 nm) を光源とするプロセスには十分使用しうるが、近年半導体素子の高集積化に対応すべく開発された ArF エキシマレーザー光 (193 nm) を用いたリソグラフィ用のレジスト (ArF 用ネガ型レジスト) としては、必ずしも満足しうるものとはいえない。

### 【0004】

そこで、ArF 用ネガ型レジストについては、これまで、例えば、5 - メチレン - ビシクロ [2. 2. 1] - 2 - ヘプタンとマレイン酸との共重合体であって、マレイン酸部分の片方のカルボキシル基をエステル化したものを基材樹脂成分とし、これに脂肪族環状多価アルコールからなる架橋剤と酸発生剤を配合した ArF 用ネガ型レジスト (例えば、非特許文献 1)、エポキシ基含有環状炭化水素基をエステル部分に有するアクリル酸エステルとカルボキシル基含有環状炭化水素基をエステル部分に有するアクリル酸エステルとの共重合体を基材樹脂成分とし、これに上記と同様な架橋剤と酸発生剤を配合した ArF 用ネガ型レジスト (例えば、非特許文献 2)、ヒドロキシル基含有環状炭化水素基をエステル部分に有するアクリル酸エステルとカルボキシル基含有環状炭化水素基をエステル部分に有するアクリル酸エステルとの共重合体を基材樹脂成分とし、これに上記と同様な架橋剤と酸発生剤を配合した ArF 用ネガ型レジスト (例えば、非特許文献 3) が提案されている。

### 【0005】

これらの ArF 用ネガ型レジストは、基材樹脂成分の ArF エキシマレーザー光 (193 nm) に対する透過性を高めるとともに、アルカリ可溶性とするためにカルボキシル基含有橋かけ型多環式炭化水素基を樹脂中に導入した点、及び架橋を行わせるためにエポキシ基やアルコール性水酸基を樹脂中に導入した点に主な特徴がある。

### 【0006】

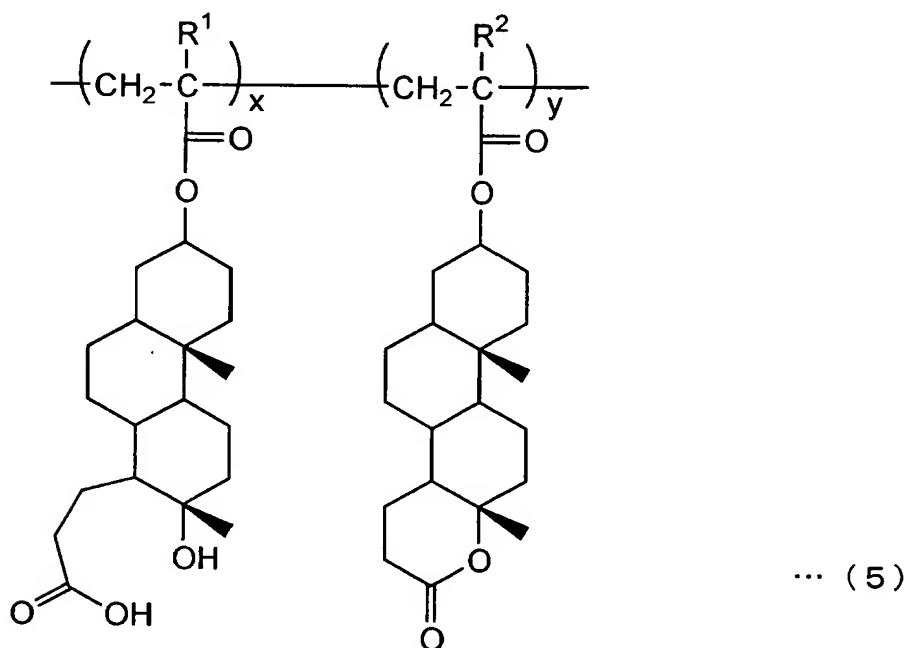
しかしながら、このような組成のネガ型レジストにおいては、ArFエキシマレーザー光により酸の存在下に架橋剤と基材樹脂成分とのエステル又はエーテル結合の結果、ネガ型のパターンを形成しうるものの、露光部分で未架橋のカルボキシル基やアルコール性水酸基が残存するため、これらがアルカリ現像時に膨潤し、それによってレジストパターン形状が丸みを帯びたものとなるという欠点がある。

## 【0007】

そこで、近年、少なくとも一般式(5)に示される繰り返し単位を有する重合体と、酸発生剤とを含有することを特徴とする感放射性組成物が提案されている(例えば、特許文献2)。さらに、一般式(6)に示される繰り返し単位を有する重合体も提案されている。

## 【0008】

## 【化5】



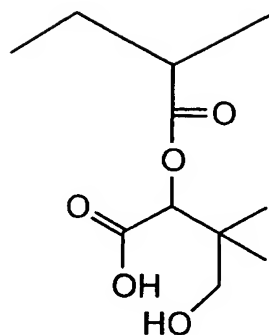
## 【0009】

一般式(5)中、 $R^1$ ,  $R^2$ は水素原子またはメチル基、 $x$ ,  $y$ はそれぞれ  $x + y = 1$ ,  $0 < x \leq 1$ ,  $0 \leq y < 1$  を満たす任意の数、重合体の重量平均分子量は 1,000~500,000 である。



【0010】

【化6】



… (6)

【0011】

【特許文献1】

特公平8-3635号公報

【特許文献2】

特開2001-174993号公報

【非特許文献1】

ジャーナル・オブ・フォトポリマー・サイエンス・アンド・テクノロ  
 ジー (J. Photopolym. Sci. Tech.), 第10巻, 第4号,  
 第579~584ページ (1997年)

【非特許文献2】

ジャーナル・オブ・フォトポリマー・サイエンス・アンド・テクノロ  
 ジー (J. Photopolym. Sci. Tech.), 第11巻, 第3号,  
 第507~512ページ (1998年)

【非特許文献3】

SPIE Advances in Resist Technolog  
 y and Processing XIV, 第3333巻, 第417~424ペ  
 ージ (1998年)

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

一般式 (5) の重合性単位を示す高分子化合物は、その1つの側鎖部分の末端

にヒドロキシ酸部分が存在しており、そのヒドロキシ酸部分によって、この高分子化合物はアルカリ可溶性となっている。この高分子化合物の一部に露光によって生じた酸が作用するとその部分のヒドロキシ酸基が閉環するので、その部分はアルカリ不溶となる。このような構成および作用によって、この高分子化合物はネガ型レジスト材料に用いられ得るとされているが、前記ヒドロキシ酸部分が経時的に閉環しやすく、すなわちラクトン環を形成しやすく、その結果、露光前にアルカリ不溶性を獲得してしまい、レジスト組成物としての感光性が劣化してしまう。このように、一般式（５）で示される高分子化合物は、自発的にラクトンを形成しやすいため、保存安定性に欠けるという問題点があった。また、合成が困難であるため、量産に向かないという問題点があった。

#### 【0013】

これに対し、一般式（６）で示される化合物では、側鎖部分に存在するヒドロキシ酸部分が、その炭素骨格のうちの１つの炭素のみを介して重合性単位の主鎖部分に結合しており、そのような言わば１点支持によって、ヒドロキシ酸部分の両端同士の接近が生じにくくなっていると推測される。このようなヒドロキシ酸部分の１点支持によって、ヒドロキシ酸部分が経時的に閉環することを防止してレジスト組成物材料としての高分子化合物の保存安定性が確保されている。このように、一般式（６）で示される化合物は、保存安定性、合成の困難性の問題は解決されているが、アルカリ処理による加工安定性が悪いため解像性が悪く、さらにエッチング耐性が低いという問題点があった。

#### 【0014】

そこで、本発明は上記問題点に鑑みてなされたもので、前記問題点を解決したネガ型レジスト材料を提供することを課題とする。

#### 【0015】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記従来の問題点を解決するために、鋭意、実験検討を重ねたところ、ネガ型レジスト材料における高分子化合物として、ヒドロキシ酸部分と主鎖部分（重合部分）とが、前記ヒドロキシ酸の炭素骨格のうちの１の炭素のみを介して主鎖部分に結合されている構造を採用して、保存安定性を良くした上で

、さらにヒドロキシ酸部分と主鎖部分との間にアルカリ物質の接近を許す大きさの空間が存在しないようにすれば、アルカリ処理による加工安定性も改善されることを知見するに至った。

#### 【0016】

また、本発明に係るネガ型レジスト材料は、少なくとも該高分子化合物と酸発生剤とを含有することを特徴とする。本発明によれば保存安定性が良く、解像性が良好で量産可能なネガ型レジスト材料を提供することが可能である。

#### 【0017】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明するが、各材料については特に断らない限りは市販のものを用いることができる。

#### 【0018】

本発明のネガ型レジスト材料は、少なくともヒドロキシ酸部分と重合部分（主鎖部分）とが、ヒドロキシ酸の炭素骨格のうちの1つの炭素のみを介して主鎖部分に結合されている重合性単位を有する高分子化合物を含有してなるネガ型レジスト材料である。主鎖部分としては、重合して重合体を形成することができる構造を有する主鎖部分であればいかなる主鎖部分でもよいが、好ましくはビニルモノマー、アクリル酸系モノマー、ノルボルネン系モノマーおよびこれらの化合物から誘導される主鎖部分が挙げられる。

#### 【0019】

ヒドロキシ酸の炭素骨格のうちの1つの炭素のみで主鎖部分に結合されていることにより、ヒドロキシ酸のラク톤を形成しうる2つの末端、すなわち2種の官能基（水酸基とカルボキシル基）の空間配置の幅（自由度）が増し、自発的に脱水してラク톤を形成をしにくくなる。このことから保存安定性が増すと推測される。前記2種の官能基の空間配置の幅（自由度）については計算シュミレーターを用いて推測が可能である。

#### 【0020】

また、高分子化合物は、前記ヒドロキシ酸部分と主鎖部分との間にアルカリ物質の接近を許す大きさの空間が存在しないことを特徴とする高分子化合物である

。ヒドロキシ酸部分と主鎖部分との間にアルカリ物質の接近を許す大きさの空間が存在すると、樹脂を製造する際にヒドロキシ酸部分と主鎖部分との間にアルカリ物質が入り込み、ヒドロキシ酸部分と主鎖部分との間を切断する。その結果、ネガ型レジストとして機能しなくなると考えられる。

#### 【0021】

高分子化合物を製造する際に、ヒドロキシ酸部分と主鎖部分との間にアルカリ物質の接近を許さないようにするためには、例えば前記重合性単位容積あたりの炭素密度を高くすれば良い。ここで好ましい炭素密度を定量的に表現する方法として、前記重合性単位容積あたりの炭素密度（大西パラメーター）が、あげられる。一般に炭素密度があがる（大西パラメーターが小さくなる）とエッチング耐性も向上し、その点からも好ましい。尚、大西パラメーター（J. Electrochem Soc 143, 130 (1983) H. Gokan, S. Esho and Y. Ohnishi）は炭素密度を表すのに一般に用いられるパラメーターであり、具体的には  $(C, H, O \text{ の全原子数 } / (C \text{ 原子数 } - O \text{ 原子数}))$  で求められる。

#### 【0022】

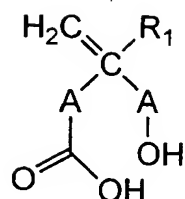
前記高炭素密度化を実現する方法としては、様々な形態が考えられるが、好ましくは、前記ヒドロキシ酸部分と主鎖部分とが、ヒドロキシ酸部分の炭素骨格の一つの炭素のみを介して直接結合することや、さらに環式部分を介して結合することが挙げられる。環式部分としては、多環式の嵩高い環であることが好ましい。炭素密度向上とともに立体的作用（立体障害）により、ヒドロキシ酸部分と主鎖部分との間の空間を狭隘化してアルカリ物質の接近を妨げることが可能であるからである。

#### 【0023】

前記ヒドロキシ酸部分と主鎖部分とが、直接結合した場合や、環式部分を介して結合した場合の重合性単位の一例を挙げると、以下一般式（１）、（２）および（３）のような単位が挙げられる。

#### 【0024】

## 【化7】



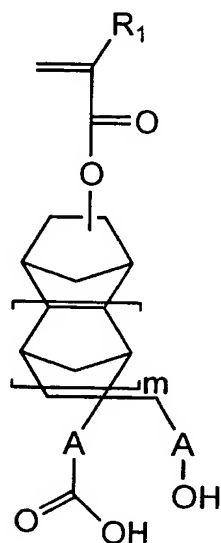
… (1)

## 【0025】

一般式 (1) 中、 $R_1$ は、水素原子または炭素原子数 1～5 のアルキル基であり、 $A$ は窒素原子、硫黄原子、または炭素原子数 1～21 のアルキル基である。ここでいうアルキル基は、広義のアルキル基の意であり、一般的に用いられるアルキル基の意の他に、一部または全部の水素原子がフッ素原子に置換されたフルオロアルキル基等も含む。

## 【0026】

## 【化8】



… (2)

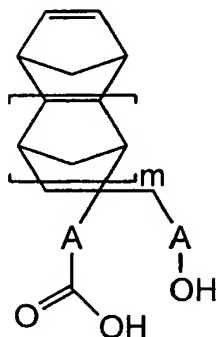
## 【0027】

一般式 (2) 中、 $R_1$ は、水素原子または炭素原子数 1～5 のアルキル基であり、 $A$ は窒素原子、硫黄原子、または炭素原子数 1～21 のアルキル基である。ここでのアルキル基は、広義のアルキル基の意であり、一般的に用いられるアルキル基の意の他に、一部または全部の水素原子がフッ素原子に置換されたフルオ

ロアルキル基等も含む。また、 $m$ は、0～3の整数である。

【0028】

【化9】



… (3)

【0029】

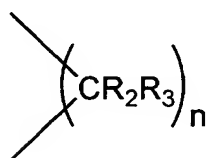
一般式 (3) 中、 $A$ は窒素原子、硫黄原子、または炭素原子数1～21のアルキル基である。ここでのアルキル基は、広義のアルキル基の意であり、一般的に用いられるアルキル基の意の他に、一部または全部の水素原子がフッ素原子に置換されたフルオロアルキル基等も含む。また、 $m$ は、0～3の整数である。

【0030】

好ましくは前記重合性単位を表す一般式中の $A$ が、下記一般式 (4) で表される基である。

【0031】

【化10】



… (4)

【0032】

一般式 (4) 中、 $R_2$ および $R_3$ は、それぞれ炭素原子数1～3のアルキル基であり、 $n$ は、1～3の整数である。ここでのアルキル基は、広義のアルキル基の意であり、一般的に用いられるアルキル基の意の他に、一部または全部の水素原子がフッ素原子に置換されたフルオロアルキル基等も含む。

## 【0033】

前記アルキル基がフルオロアルキル基である場合、照射光に対する透明性が増し、レジスト層の底面部分まで照射光が届く結果、解像性が向上する。

## 【0034】

さらに好ましくは、前記重合性単位を表す一般式中のAが、炭素原子数1～5のアルキル基である。ここでのアルキル基は、狭義の意でのアルキル基である。

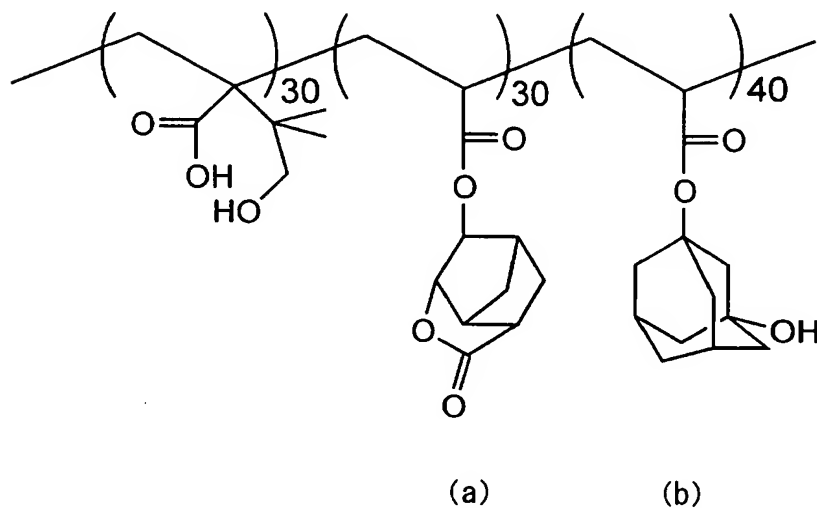
「狭義の意でのアルキル基」とは、炭素原子と水素原子からなるアルキル基をいう。

## 【0035】

本発明のネガ型レジスト材料に用いる高分子化合物の一例としては、下記のようなものが挙げられる。

## 【0036】

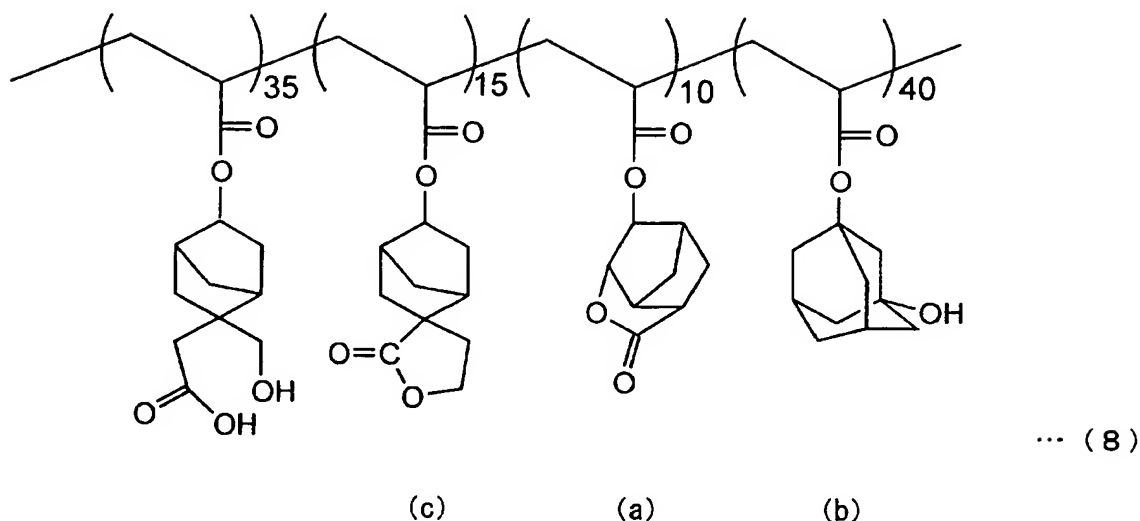
## 【化11】



... (7)

## 【0037】

## 【化 1 2】



## 【0038】

一般式 (7) および (8) 中の (a) 成分は、存在することにより下層との密着性を向上させるという効果があり、(b) は、存在することによりエッチング耐性向上、あるいは親水性調整という効果がある。

## 【0039】

尚、前記ヒドロキシ酸部分はラクトン環を加水分解処理して得られるが、加水分解処理により全量が開環するのではなく、全体 50～80 モル%が開環しヒドロキシ酸として存在する。残りの 20～50 モル%については閉環したラクトン環のままのユニット (c) として存在する。

## 【0040】

本発明のネガ型レジスト材料は、少なくとも前記高分子化合物と酸発生剤とを含有する。「酸発生剤」とは、放射線の照射により酸を発生する化合物のことをいう。酸発生剤は、従来化学増幅型のネガ型ホトレジストにおいて使用されている公知の酸発生剤の中から適宜選択して用いることができる。特にアルキル又はハロゲン置換アルキルスルホン酸イオンをアニオンとして含むオニウム塩が好適である。このオニウム塩のカチオンとしては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基などの低級アルキル基や、メトキシ基、エトキシ基などの低級アルコキシ基などで置換されていてもよいフェニルヨ



ードニウムやスルホニウムなどやジメチル（4-ヒドロキシナフチル）スルホニウムが好ましく挙げられる。

#### 【0041】

一方、アニオンは、炭素数1～10程度のアルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたフルオロアルキルスルホン酸イオンが好ましく、そして、炭素鎖が長くなるほど、またフッ素化率（アルキル基中のフッ素原子の割合）が小さくなるほど、スルホン酸としての強度が落ちることから、炭素数1～5のアルキル基の水素原子の全部がフッ素原子で置換されたフルオロアルキルスルホン酸イオンが好ましい。

#### 【0042】

このようなオニウム塩の例としては、ジフェニルヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネート、ビス（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネート、トリ（4-メチルフェニル）スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネート、ジメチル（4-ヒドロキシナフチル）スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネートなどが挙げられる。本発明においては、酸発生剤は1種を用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0043】

本発明のネガ型レジスト材料は、いっそう架橋密度を向上させ、レジストパターンの形状や解像性や耐ドライエッチング性を向上させる目的で、所望により、架橋剤を含有させてもよい。

#### 【0044】

この架橋剤としては特に制限はなく、従来化学増幅型のネガ型レジストにおいて使用されている公知の架橋剤の中から、任意のものを適宜選択して用いることができる。この架橋剤の例としては、2, 3-ジヒドロキシ-5-ヒドロキシメチルノルボルナン、2-ヒドロキシ-5, 6-ビス（ヒドロキシメチル）ノルボ

ルナン、シクロヘキサンジメタノール、3, 4, 8 (又は9) - トリヒドロキシトリシクロデカン、2 - メチル - 2 - アダマンタノール、1, 4 - ジオキサン - 2, 3 - ジオール、1, 3, 5 - トリヒドロキシシクロヘキサンなどのヒドロキシル基又はヒドロキシアルキル基あるいはその両方を有する脂肪族環状炭化水素又はその含酸素誘導体、及びメラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、尿素、エチレン尿素、グリコールウリルなどのアミノ基含有化合物にホルムアルデヒド又はホルムアルデヒドと低級アルコールを反応させ、該アミノ基の水素原子をヒドロキシメチル基又は低級アルコキシメチル基で置換した化合物、具体的にはヘキサメトキシメチルメラミン、ビスメトキシメチル尿素、ビスメトキシメチルビスメトキシエチレン尿素、テトラキスメトキシメチルグリコールウリル、テトラキスブトキシメチルグリコールウリルなどを挙げることができるが、特に好ましいのはテトラキスブトキシメチルグリコールウリルである。本発明においては、架橋剤は単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせて用いてもよい。

#### 【0045】

本発明組成物は、その使用に当たっては上記各成分を溶剤に溶解した溶液の形で用いるのが好ましい。このような溶剤の例としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2 - ヘプタンなどのケトン類；エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール又はジプロピレングリコールモノアセテート、あるいはそれらのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体；ジオキサンのような環式エーテル類；及び乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、N - メチル - 2 - ピロリドンなどのアミド系溶剤などを挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、2 種以上混合して用いてもよい。さらに、上記各種溶剤は水と混合溶媒として用いてもよい。

**【0046】**

本発明のネガ型レジスト材料には、さらに所望により混和性のある添加物、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、可塑剤、安定剤、着色剤、界面活性剤などの慣用されているものを添加含有させることができる。

**【0047】**

本発明のネガ型レジスト材料は、ArFエキシマレーザー光に対して透明性が高く、ドライエッチング耐性も高い。

**【0048】**

本発明のネガ型レジスト材料の使用方法としては従来のホトレジスト技術のレジストパターン形成方法が用いられるが、好適に行うには、まずシリコンウエーハのような支持体上に、該レジスト組成物の溶液をスピナーなどで塗布し、乾燥して感光層を形成させ、これに縮小投影露光装置などにより、ArFエキシマレーザー光などを所望のマスクパターンを介して照射し、加熱する。次いでこれを現像液、例えば、0.01～10質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液のようなアルカリ性水溶液などを用いて現像処理する。この形成方法でマスクパターンに忠実な画像を得ることができる。

**【0049】**

本発明のネガ型レジスト材料が適用される基板としては特に制限はなく、従来ネガ型レジストが適用されている各種基板、例えばシリコンウエーハ、有機系又は無機系の反射防止膜が設けられたシリコンウエーハ、ガラス基板などのいずれでもよい。

**【0050】****【実施例】**

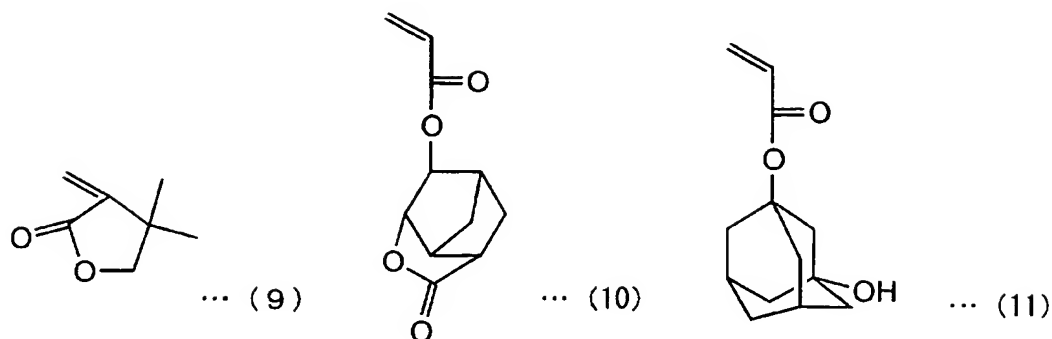
以下、本発明の実施例を示し、本発明について更に詳細に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

**【0051】**

(高分子化合物合成例1) 以下の一般式(9)、(10)、および(11)で表されるモノマーを用いて高分子化合物を合成した。

**【0052】**

## 【化 13】



## 【0053】

一般式 (9) で表される  $\gamma, \gamma$ -ジメチル- $\alpha$ -メチレン- $\gamma$ -ブチロラクトン 3.0 g (23.8 mmol)、一般式 (10) で表されるノルボルネンラクトンアクリレート 4.95 g (23.8 mmol)、および一般式 (11) で表されるアダマンタンアルコールアクリレート 7.04 g (31.7 mmol) と、重合開始剤であるアゾビスイソ酪酸ジメチル 0.6 g (2.60 mmol) とを THF (テトラヒドロフラン) 200 g に溶解した。窒素バブリングを約 10 分間行い、75~80℃のウォーターバスを用いて加温しながら 5 時間攪拌した。ついで、THF 75 ml 中に溶解し、ヘプタン 800 ml とイソプロピルアルコール 200 ml の混合溶媒にて析出させ、粒状の結晶を回収した。得られた樹脂の質量平均分子量は約 3400 であり、分散度は 1.34 であった。

## 【0054】

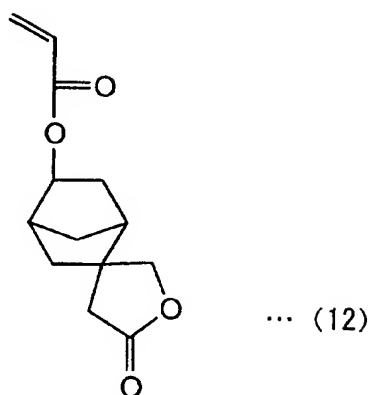
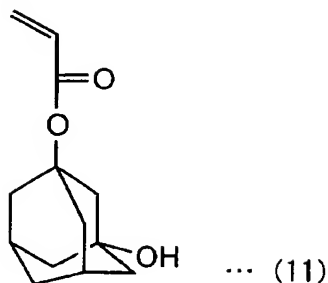
さらには得られた前記樹脂 10 g を THF 600 g に溶解し、0.13 N の水酸化ナトリウム水溶液を 300 g 滴下し、6 時間攪拌した。その後、0.05 N の HCl で pH 約 4 になるまで中和した。ついで、1000 ml の酢酸エチルでの抽出操作を行い、さらに酢酸エチル層を濃縮、乾固した後、THF 100 ml に溶解し、ヘプタン 1000 ml にて析出させ、粒状の結晶を回収した。収量は 5.9 g であった。

## 【0055】

(高分子化合物合成例 2) 以下の一般式 (11) および (12) で表されるモノマーを用いて高分子化合物を合成した。

【0056】

【化14】



【0057】

一般式(12)で表されるスピロラクトンアクリレート7.66g(32.5mmol)、および一般式(11)で表されるアダマンタンアルコールアクリレート4.80g(21.6mmol)と、重合開始剤であるアゾビスイソブチロニトリル0.42gをTHF(テトラヒドロフラン)150mlに溶解した。窒素バブリングを約10分間行い、70℃のウォーターバスを用いて加温しながら4時間攪拌した。ついで、THF100ml中に溶解し、ヘプタン800mlとイソプロピルアルコール200mlの混合溶媒にて析出させ、粒状の結晶を回収した。得られた樹脂の質量平均分子量は約6500であり、分散度は1.70であった。

【0058】

さらには得られた前記樹脂10gをTHF600mlに溶解し、0.1Nの水酸化ナトリウム水溶液を250ml滴下し、6時間攪拌した。その後、0.04NのHClを攪拌しながら加え、溶液のpHを約4とした。ついで、1000mlの酢酸エチルでの抽出操作を行い、さらに酢酸エチル層を濃縮、乾固した後、THF150mlに溶解し、ヘプタン900mlにて析出させ、粒状の結晶を回収した。収量は5.6gであった。

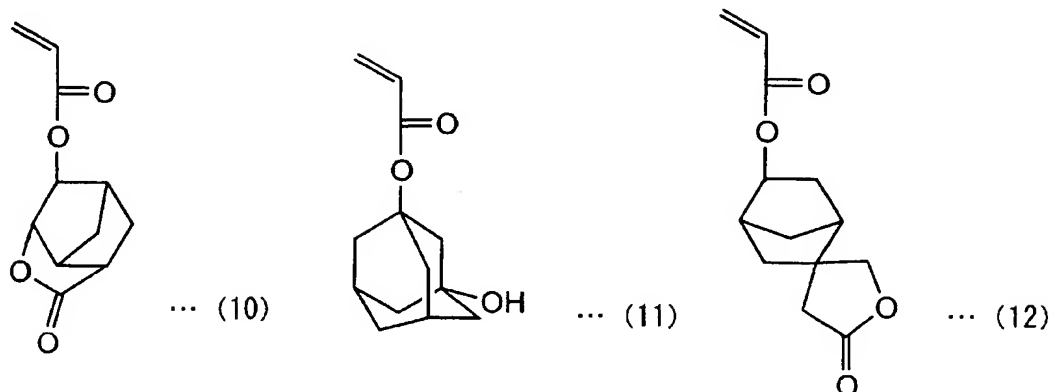
【0059】

(高分子化合物合成例3)以下の一般式(10)、(11)および(12)で

表されるモノマーを用いて高分子化合物を合成した。

【0060】

【化15】



【0061】

一般式(12)で表されるスピロラクトンアクリレート10g(42.4mmol)、一般式(10)で表されるノルボルネンラクトンアクリレート1.76g(8.46mmol)、および一般式(11)で表されるアダマンタンアルコールアクリレート7.53g(33.9mmol)と、重合開始剤であるアゾビスイソ酪酸ジメチル0.84gをTHF(テトラヒドロフラン)200mlに溶解した。窒素バブリングを約10分間行い、70℃のウォーターバスを用いて加温しながら4時間攪拌した。ついで、THF150ml中に溶解し、ヘプタン800mlとイソプロピルアルコール200mlの混合溶媒にて析出させ、粒状の結晶を回収した。得られた樹脂の質量平均分子量は約3000であり、分散度は1.84であった。

【0062】

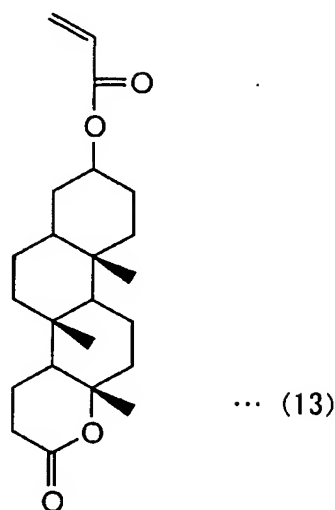
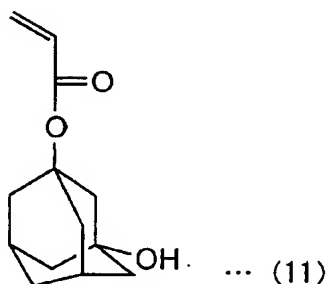
さらには得られた前記樹脂10.5gをTHF600mlに溶解し、0.1Nの水酸化ナトリウム水溶液を300ml滴下し、6時間攪拌した。その後、0.05NのHClを攪拌しながら加え、溶液のpHを約4とした。ついで、1000mlの酢酸エチルでの抽出操作を行い、THF500mlを加えてから乾固した後、さらにTHF180mlに溶解し、ヘプタン1000mlにて析出させ、粒状の結晶を回収した。収量は5.9gであった。

## 【0063】

(比較高分子化合物合成例1) 以下の一般式(11) および(13) で表されるモノマーを用いて高分子化合物を合成した。

## 【0064】

## 【化16】



## 【0065】

一般式(13)で表されるアンドロステロンラクトンモノマー40g(110.8mmol)、および一般式(11)で表されるアダマンタンアルコールアクリレート13.2g(59.5mmol)と、重合開始剤であるアゾビスイソ酪酸ジメチル1.63gとをTHF(テトラヒドロフラン)600mlに溶解した。窒素バブリングを約10分間行い、70℃のウォーターバスを用いて加温しながら4時間攪拌した。ついで、THF150ml中に溶解し、ヘプタン800mlとイソプロピルアルコール200mlの混合溶媒にて析出させた。さらにこれをTHF400mlに溶解し、半量づつに分け、それぞれをヘプタン800mlとイソプロピルアルコール100mlにて粒状の結晶を回収した。得られた樹脂の質量平均分子量は約3000であり、分散度は1.52であった。

## 【0066】

さらには得られた前記樹脂42.0gをTHF700mlに溶解し、0.1Nの水酸化ナトリウム水溶液を400ml滴下し、6時間攪拌した。その後、0.05NのHClを攪拌しながら1200ml加え、溶液のpHを約3~4に調製

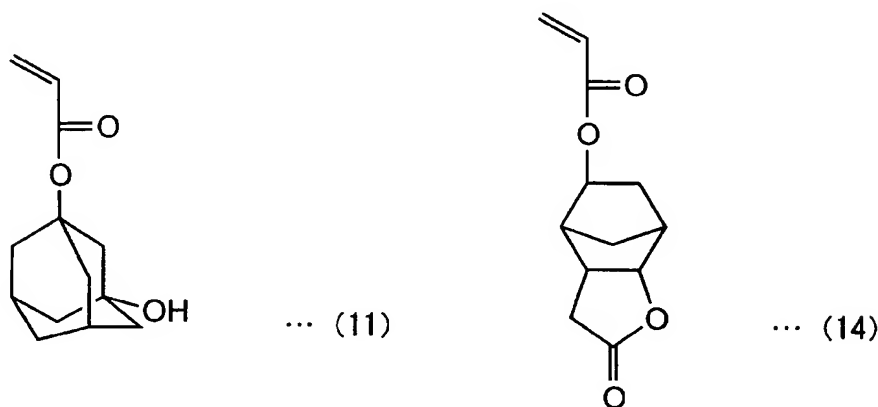
した。ついで、1000 ml の酢酸エチルでの抽出操作を行い、THF 500 ml を加えてから乾固した後、さらにTHF 250 ml に溶解し、ヘプタン1000 ml にて析出させ、粒状の結晶を回収した。収量は30.0 gであった。

## 【0067】

(比較高分子化合物合成例2) 以下の一般式(11)および(14)で表されるモノマーを用いて高分子化合物を合成した。

## 【0068】

## 【化17】



## 【0069】

一般式(14)で表されるオキサトリシクロデカンアクリレート6.12 g (27.6 mmol)、および一般式(11)で表されるアダマンタンアルコールアクリレート4.0 g (18.0 mmol)と、重合開始剤であるアゾビスイソ酪酸ジメチル0.42 gをTHF(テトラヒドロフラン)150 mlに溶解した。窒素バブリングを約10分間行い、70℃のウォーターバスを用いて加温しながら4時間攪拌した。ついで、THF 120 ml中に溶解し、ヘプタン800 mlとイソプロピルアルコール200 mlの混合溶媒にて析出させ、粒状の結晶を回収した。得られた樹脂の質量平均分子量は約2700であり、分散度は1.93であった。

## 【0070】

さらには得られた前記樹脂9.0 gをTHF 600 mlに溶解し、0.1 Nの水酸化ナトリウム水溶液を400 ml滴下し、6時間攪拌した。その後、0.0



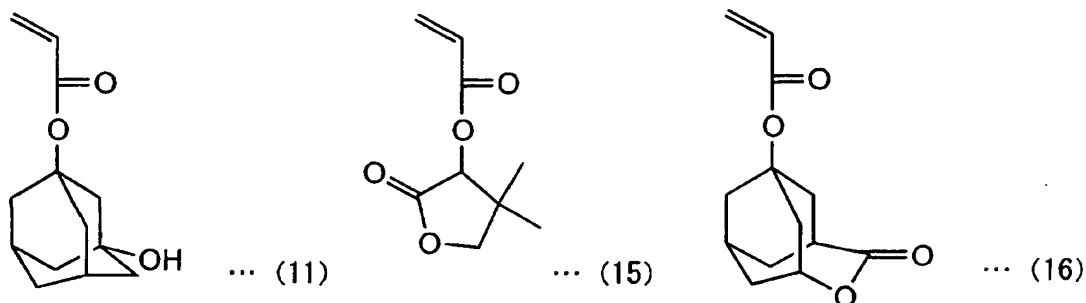
5 N の HCl を攪拌しながら 1030 ml 加え、溶液の pH を約 4 に調製した。ついで、1000 ml の酢酸エチルでの抽出操作を行い、THF 500 ml を加えてから乾固した後、さらに THF 70 ml に溶解し、ヘプタン 900 ml にて析出させ、粒状の結晶を回収した。収量は 3.5 g であった。

### 【0071】

(比較高分子化合物合成例 3) 以下の一般式 (11)、(15)、および (16) で表されるモノマーを用いて高分子化合物を合成した。

### 【0072】

#### 【化 18】



### 【0073】

一般式 (15) で表されるガンマブチロパントラクトンアクリレート 2.40 g (13.0 mmol)、一般式 (16) で表されるアダマンタンラクトンアクリレート 6.16 g (26.1 mmol)、および一般式 (11) で表されるアダマンタンアルコールアクリレート 5.80 g (26.1 mmol) と、重合開始剤であるアゾビスイソ酪酸ジメチル 0.42 g を THF (テトラヒドロフラン) 150 ml に溶解した。窒素バブリングを約 10 分間行い、70℃ のウォーターバスを用いて加温しながら 4 時間攪拌した。ついで、THF 120 ml 中に溶解し、ヘプタン 800 ml とイソプロピルアルコール 200 ml の混合溶媒にて析出させ、粒状の結晶を回収した。得られた樹脂の質量平均分子量は約 3200 であり、分散度は 2.02 であった。

### 【0074】

さらには得られた前記樹脂 10.0 g を THF 600 ml に溶解し、0.1 N の水酸化ナトリウム水溶液を 400 ml 滴下し、6 時間攪拌した。その後、0.

0.5NのHClを攪拌しながら1000ml加え、溶液のpHを約4に調製した。ついで、1000mlの酢酸エチルでの抽出操作を行い、THF500mlを加えてから乾固した後、さらにTHF100mlに溶解し、ヘプタン900mlにて析出させ、粒状の結晶を回収した。収量は1.6gであった。

#### 【0075】

##### (実施例1)

高分子化合物合成例1で得られた高分子化合物を用いてレジストパターンの形成を行なった。具体的には、まず、有機系反射防止膜組成物「AR-19」（商品名、Shipley社製）をスピナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で215℃、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚82nmの有機系反射防止膜を形成した。そして、上記高分子化合物を溶剤（プロピレングリコールモノメチルエーテル/H<sub>2</sub>O=12/1）溶解し、酸発生剤（TPS-C1:1%、TPS-C4:0.67）とアミン（4-Phenylpyridine:0.15%）を加えて、スピナーを用いて反射防止膜上に塗布し、ホットプレート上で100℃、60秒間プレバークして乾燥させることにより、反射防止膜上に膜厚300nmのレジスト層を形成した。

#### 【0076】

次に、マスクパターンを介して、露光装置NSR-S302inline（ニコン社製）により、ArFエキシマレーザー（波長193nm）を用いて、パターン光を照射（露光）した。

#### 【0077】

次いで、120℃、60秒間の条件でPEB処理した。現像処理は、2.38wt%TMAH水溶液を30秒間処理することによって行なった。その後、100℃で60秒間ポストバークを行なった。

#### 【0078】

レジストパターンを走査電子顕微鏡（SEM）にて観察した結果、良好なレジストパターンが得られた。また、エッチング耐性も高かった。

#### 【0079】

##### (実施例2)

高分子化合物合成例 2 で得られた高分子化合物を用いてレジストパターンの形成を行なった。具体的には、まず、有機系反射防止膜組成物「AR-19」（商品名、Shipley 社製）をスピナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で 215℃、60 秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚 82 nm の有機系反射防止膜を形成した。そして、上記高分子化合物を溶剤（プロピレングリコールモノメチルエーテル/H<sub>2</sub>O = 12/1）溶解し、酸発生剤（TPS-C1: 1%、TPS-C4: 0.67）とアミン（4-Phenylpyridine: 0.15%）を加えて、スピナーを用いて反射防止膜上に塗布し、ホットプレート上で 100℃、60 秒間プレバークして乾燥させることにより、反射防止膜上に膜厚 300 nm のレジスト層を形成した。他方、調整後 15℃にて 2 週間保存したレジスト溶液を用いて、同じ手段でレジスト層を形成した。

#### 【0080】

次に、マスクパターンを介して、露光装置 NSR-S302 inline（ニコン社製）により、ArF エキシマレーザー（波長 193 nm）を用いて、パターン光を照射（露光）した。

#### 【0081】

次いで、120℃、60 秒間の条件で PEB 処理した。現像処理は、2.38 wt% TMAH 水溶液を 30 秒間処理することによって行なった。その後、100℃で 60 秒間ポストバークを行なった。

#### 【0082】

レジストパターンを走査電子顕微鏡（SEM）にて観察した結果、15℃、2 週間保存後のネガ型レジストであっても、保存前のものを用いて作製したネガ型レジストと比べて遜色のない良好なレジストパターンが得られた。またエッチング耐性も高かった。

#### 【0083】

##### （実施例 3）

高分子化合物合成例 3 で得られた高分子化合物を用いてレジストパターンの形成を行なった。具体的には、まず、有機系反射防止膜組成物「AR-19」（商品

名、Shipley社製) をスピナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で215℃、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚82nmの有機系反射防止膜を形成した。そして、上記高分子化合物を溶剤(プロピレングリコールモノメチルエーテル/H<sub>2</sub>O=12/1) 溶解し、酸発生剤(TPS-C1:1%、TPS-C4:0.67) とアミン(4-Phenylpyridine:0.15%) を加えて、スピナーを用いて反射防止膜上に塗布し、ホットプレート上で100℃、60秒間プレバークして乾燥させることにより、反射防止膜上に膜厚300nmのレジスト層を形成した。

#### 【0084】

次に、マスクパターンを介して、露光装置NSR-S302inline(ニコン社製) により、ArFエキシマレーザー(波長193nm) を用いて、パターン光を照射(露光) した。

#### 【0085】

次いで、120℃、60秒間の条件でPEB処理した。現像処理は、2.38wt%TMAH水溶液を30秒間処理することによって行なった。その後、100℃で60秒間ポストバークを行なった。

#### 【0086】

レジストパターンを走査電子顕微鏡(SEM) にて観察した結果、良好なレジストパターンが得られた。またエッチング耐性も高かった。

#### 【0087】

(比較例1)

比較高分子化合物合成例1で得られた高分子化合物を用いてレジストパターンの形成を行なった。具体的には、まず、有機系反射防止膜組成物「AR-19」(商品名、Shipley社製) をスピナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で215℃、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚82nmの有機系反射防止膜を形成した。そして、上記高分子化合物各々を溶剤(プロピレングリコールモノメチルエーテル/H<sub>2</sub>O=12/1) 溶解し、酸発生剤(TPS-C1:1%、TPS-C4:0.67) とアミン(4-Phenylpyridine:0.15%) を加えて、スピナーを用いて反射防止膜

上に塗布し、ホットプレート上で100℃、60秒間プレバークして乾燥させることにより、反射防止膜上に膜厚300nmのレジスト層を形成した。他方、調整後15℃にて2週間保存したレジスト溶液を用いて、同じ手段でレジスト層を形成した。

#### 【0088】

次に、マスクパターンを介して、露光装置NSR-S302 inline（ニコン社製）により、ArFエキシマレーザー（波長193nm）を用いて、パターン光を照射（露光）した。

#### 【0089】

次いで、120℃、60秒間の条件でPEB処理した。現像処理は、0.01wt% TMAH水溶液を30秒間処理することによって行なった。その後、100℃で60秒間ポストバークを行なった。

#### 【0090】

レジストパターンを走査電子顕微鏡（SEM）にて観察した結果、15℃、2週間保存後のネガ型レジストを用いた場合は、線間が埋まり微細なパターンを形成することができていなかった。これは高分子化合物の官能基の自由度が低いことにより、ヒドロキシ酸部分が閉じ、できたラク톤の形成量が多いためだと考えられた。

#### 【0091】

（比較例2）

比較高分子化合物合成例2で得られた高分子化合物を用いてレジストパターンの形成を行なった。具体的には、まず、有機系反射防止膜組成物「AR-19」（商品名、Shipley社製）をスピナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で215℃、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚82nmの有機系反射防止膜を形成した。そして、上記高分子化合物を溶剤（プロピレングリコールモノメチルエーテル/H<sub>2</sub>O=12/1）溶解し、酸発生剤（TPS-C1:1%、TPS-C4:0.67）とアミン（4-Phenylpyridine:0.15%）を加えて、スピナーを用いて反射防止膜上に塗布し、ホットプレート上で100℃、60秒間プレバーク（PAB）して乾燥

させることにより、反射防止膜上に膜厚 300 nm のレジスト層を形成した。

#### 【0092】

次に、マスクパターンを介して、露光装置 NSR-S302 inline (ニコン社製) により、ArF エキシマレーザー (波長 193 nm) を用いて、パターン光を照射 (露光) した。

#### 【0093】

次いで、120℃、60秒間の条件でPEB処理した。現像処理は、2.38 wt % TMAH 水溶液を30秒間処理することによって行なった。その後、100℃で60秒間ポストベークを行なった。

#### 【0094】

PAB/PEB=100/120の場合、未露光部が2.38 wt % TMAH 水溶液に溶解せず、パターン像が得られなかった。PAB/PEB=90/110の場合であっても、未露光部は2.38 wt % TMAH 水溶液に溶けなかった。PAB/PEB=80/100の場合、未露光部は2.38 wt % TMAH 水溶液に溶けたが、得られたパターンの矩形性は悪かった。

#### 【0095】

ベーク温度を下げることでいわゆる2点支持型の高分子化合物 (OTDMA) でも像を得ることができたが、そのヒドロキシ酸部分は、かなり閉じやすく、制御が困難であった。従って、通常のベーク温度よりもずっと低めでないとレジスト膜全てが不溶になってしまうことが明らかとなった。

#### 【0096】

(比較例3)

パントラクトン1、2、3それぞれのポリマー (4 g) を50 mL のTHF (テトラヒドロフラン) 中に、温度 (70℃) をかけながら攪拌した。その結果、いずれもTHF不溶物が発生した。この不溶物は、パントラクトン中のヒドロキシ酸部分が閉じ、ラクトンを形成していることに起因するものと考えられた。

#### 【0097】

次に、比較高分子化合物合成例3で得られた高分子化合物を用いてレジストパターンの形成を行なった。具体的には、まず、有機系反射防止膜組成物「AR-

19] (商品名、Shipley社製) をスピナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で100℃、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚82nmの有機系反射防止膜を形成した。そして、上記高分子化合物を溶剤(プロピレングリコールモノメチルエーテル/H<sub>2</sub>O=12/1) 溶解し、酸発生剤(TPS-C1:1%、TPS-C4:0.67) とアミン(4-Phenylpyridine:0.15%) を加えて、スピナーを用いて反射防止膜上に塗布し、ホットプレート上で100℃、60秒間プレバークして乾燥させることにより、反射防止膜上に膜厚300nmのレジスト層を形成した。

#### 【0098】

次に、マスクパターンを介して、露光装置NSR-S302inline (ニコン社製) により、ArFエキシマレーザー(波長193nm) を用いて、パターン光を照射(露光) した。

#### 【0099】

次いで、120℃、60秒間の条件でPEB処理した。次に、0.048%のTMAH水溶液で現像処理を行なった。

#### 【0100】

レジストパターンを走査電子顕微鏡(SEM) にて観察した結果、レジストパターンの像が確認できなかった。

#### 【0101】

##### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明のネガ型レジスト材料は、少なくともヒドロキシ酸部分と主鎖部分とが、前記ヒドロキシ酸の炭素骨格のうちの1つの炭素のみを介して主鎖部分に結合されている重合性単位を有する高分子化合物を含有してなるネガ型レジスト材料であって、前記ヒドロキシ酸部分と主鎖部分との間にアルカリ物質の接近を許す大きさの空間が存在しないことを特徴とする。係る構成によって、本発明は以下のような効果を得ることができる。

#### 【0102】

本発明のネガ型レジスト材料は、アルカリ処理による加工安定性および解像性が良好である。

## 【0103】

本発明のネガ型レジスト材料は、保存安定性が良く、また、ネガ型レジスト材料に用いられる高分子化合物の合成が容易であるため量産が可能である。

## 【0104】

また、本発明のネガ型レジスト材料は、レジストパターン形状が良好で、ドライエッチング耐性が高いネガレジストを提供することができる。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 合成が容易で、保存安定性およびアルカリ処理による加工安定性の良い高分子化合物と酸発生剤とを含有するネガ型レジスト材料を提供することを課題とする。

【解決手段】 少なくともヒドロキシ酸部分と主鎖部分とが、前記ヒドロキシ酸の炭素骨格のうちの1つの炭素のみを介して主鎖部分に結合されている重合性単位を有する高分子化合物を含有してなるネガ型レジスト材料であって、前記ヒドロキシ酸部分と主鎖部分との間にアルカリ物質の接近を許す大きさの空間が存在しないことを特徴とする。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 8 4 9 8 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 2 0 2 3 9 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地

氏 名

東京応化工業株式会社